

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 39 37 116 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 39 37 116.6  
㉑ Anmeldetag: 3. 11. 89  
㉒ Offenlegungstag: 8. 5. 91

⑤ Int. Cl. 5: <sup>D6</sup>  
**C 07 D 317/36**  
// (C07D 407/12,  
317:36,  
317:36) C08G 18/34

DE 39 37 116 A 1

㉑ Anmelder:  
Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP  
  
㉒ Vertreter:  
Maikowski, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 1000  
Berlin

㉓ Erfinder:  
Lachowicz, Artur, Dr.; Grahe, Gerwald F., Dr., 1000  
Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester aus cyclocarbonathaltigen Alkoholen und den entsprechenden freien Carbonsäuren. Die Reaktion der Edukte erfolgt ohne Zersetzungsreaktion des Cyclocarbonatringes.

DE 39 37 116 A 1

**worin**

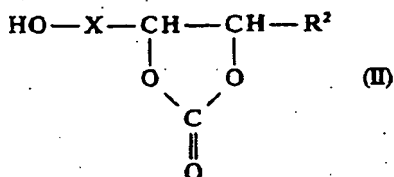
**R<sup>1</sup>**- ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigt-kettigen oder cyclischen, aromatischen oder arylaliphatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Etherrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Sauerstoffatomen.

**R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe**

und

X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

durch Umsetzung bei erhöhten Temperaturen cyclocarbonathaltiger Alkohole der allgemeinen Formel II,

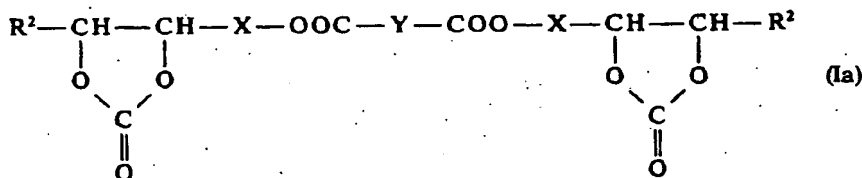


mit einer Carbonsäure der allgemeinen Formel III,



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $X$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben,  
und

die cyclocarbonathaltigen Ester der allgemeinen Formel Ia,

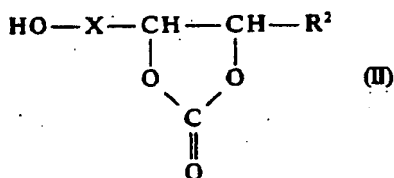


**woŕin**

$R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe,

X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und

Y einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, durch Umsetzung bei erhöhter Temperatur cyclocarbonathaltiger Alkohole der allgemeinen Formel II



mit einer Dicarbonsäure der allgemeinen Formel IIIa,



wobei  $R^2$ ,  $X$  und  $Y$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, erhalten.

In Anbetracht des Standes der Technik muß es daher als überraschend bezeichnet werden, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester in hohen Ausbeuten bei gleichzeitig kurzen Reaktionszeiten gestattet. Die Synthese cyclocarbonathaltiger Ester nach der vorliegenden Erfindung ist nach ca. 4 bis 6 Stunden abgeschlossen, während die bekannten Verfahren ca. 10fach längere Reaktionszeiten beanspruchen (US-PS 32 25 065, GB-PS 10 49 642). Es ist darüber hinaus äußerst überraschend, daß auch bei erhöhten Prozeßtemperaturen — im Gegensatz zu bekannten Verfahren (GB-PS 7 78 410, GB-PS 10 49 642) — keine nennenswerte Reaktion zwischen dem Cyclocarbonatring und der Carboxylgruppe unter Freisetzung von Kohlendioxid zu beobachten ist. Andere Nebenreaktionen treten ebenfalls nicht in Erscheinung.

Das erfindungsgemäße Verfahren bedeutet daher einen erheblichen Vorteil gegenüber den bekannten Verfahren, insbesondere deswegen, weil mit den Carbonsäuren eine breite, sehr vielfältige Gruppe großtechnisch zugänglicher und preiswerter Ausgangsverbindungen zur Verfügung steht.

wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht.

Das 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylpropionat (Glycerincyclocarbonatpropionat) destilliert als klare, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit bei 125° bis 126° C/0,01 mbar.

Ausbeute: 65,8 g = 75,5% der Theorie.

5

### Beispiel 3

Ein Gemisch aus 44 g Isobuttersäure, 98 g Glycerincyclocarbonat, 200 g Toluol und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Das 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylisobutytrat destilliert als klare, farblose Flüssigkeit bei 132° bis 135° C/0,01 mbar.

10

Ausbeute: 64,1 g = 68% der Theorie

### Beispiel 4

15

Ein Gemisch aus 150 g Essigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 200 g Dichlormethan und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird acht Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Reaktionswasser azeotrop über einen Wasserabscheider entfernt; es bilden sich 2,5 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und die organische Phase im Vakuum destilliert. Das Glycerincyclocarbonatacetat siedet bei 105° bis 106° C/0,01 mbar.

20

Ausbeute: 20,5 g = ca. 50,5% der Theorie

### Beispiel 5

25

Ein Gemisch aus 90 g Propionsäure, 59 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Heptan und 0,5 g konz. Schwefelsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht.

Das Glycerincyclocarbonatpropionat siedet bei 121° bis 124° C/0,01 mbar.

30

Ausbeute: 67 g = ca. 77% der Theorie

### Beispiel 6

Ein Gemisch aus 80 g Essigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Chloroform und 2 ml einer 1-molaren Lösung vom wasserfreien Chlorwasserstoff in Diethylether wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Das Glycerincyclocarbonatacetat siedet bei 107° bis 108° C/0,01 mbar.

35

Ausbeute: 24 g = ca. 59% der Theorie.

### Beispiel 7

40

Ein Gemisch aus 80 g Essigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Chloroform und 1 g einer 85%igen wässrigen Phosphorsäure-Lösung wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht.

Das Glycerincyclocarbonatacetat siedet bei 105° bis 107° C/0,01 mbar.

45

Ausbeute: 31,5 g = ca. 77,5% der Theorie

### Beispiel 8

50

Ein Gemisch aus 31,6 g Methoxyessigsäure, 29,5 g Glycerincyclocarbonat, 120 g Toluol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Während der Reaktion scheiden sich ca. 3,8 ml Wasser ab. Der Katalysator wird mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert, das Reaktionsgemisch filtriert und anschließend im Vakuum destilliert.

Das Glycerincyclocarbonatmethoxyacetat siedet bei 142° bis 145° C/0,01 mbar.

55

Ausbeute: 38 g = 80% der Theorie.

### Beispiel 9

60

Ein Gemisch aus 50 g Chloressigsäure, 30 g Glycerincyclocarbonat, 150 g Chloroform und 1 g p-Toluolsulfonsäure wird acht Stunden analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Dabei scheiden sich ca. 3,6 ml Wasser ab. Der Katalysator wird mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach Filtration wird die Reaktionslösung eingengt und dann im Vakuum destilliert.

Das Glycerincyclocarbonatchloracetat siedet als gelbliche Flüssigkeit bei 146° bis 148° C/0,01 mbar.

65

Ausbeute: 36 g = 73% der Theorie

Das Glycerincyclocarbonatcrotonat geht bei 135° bis 138°C/0,01 mbar als klare, farblose Flüssigkeit über.

Die Ausbeute: 31 g = ca. 65% der Theorie

#### Beispiel 17

Ein Gemisch aus 60 g Essigsäure, 26,5 g 4-(2-Hydroxyethyl)-1,3-dioxolan-2-on, 100 g Chloroform und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden während der Reaktion ca. 2,6 ml Wasser abgetrennt. Der Katalysator wird dann mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach Filtration wird die Reaktionslösung eingeeengt und anschließend im Vakuum destilliert.

Das 2(4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl))-ethyl-acetat siedet bei 135° bis 138°C (0,001 mbar) als klare, farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 52 g = ca. 67,5% der Theorie

#### Beispiel 18

Ein Gemisch aus 60 g Essigsäure, 32 g 4-(4-Hydroxybutyl)-1,3-dioxolan-2-on, 100 g Chloroform und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden während der Reaktion ca. 2,4 ml Wasser abgetrennt. Der Katalysator wird mit wenig Natriumbicarbonat neutralisiert und nach Filtration die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt (100°C/0,01 mbar).

Das 4-(4'-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl))-butyl-acetat verbleibt als klare, gelbliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 24,5 g = ca. 60,5% der Theorie

#### Beispiel 19

Ein Gemisch aus 29,3 g Adipinsäure, 58,5 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Dichlorethan und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird während sechs Stunden analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden dabei ca. 6,6 ml Wasser abgetrennt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Di-(glycerin-cyclocarbonat)-adipat als weiße, kristalline Substanz aus.

Rohausbeute: 59 g

Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert; F: 82° bis 83°C.

Ausbeute: 51 g = ca. 73,5% der Theorie

#### Beispiel 20

Ein Gemisch aus 40 g Sebacinsäure, 58,5 g Glycerincyclocarbonat, 100 g Dichlorethan und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wird während sechs Stunden analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Im Wasserabscheider werden dabei ca. 7,1 ml Wasser abgetrennt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Di-(glycerincyclocarbonat)-sebacat als weiße, kristalline Substanz aus.

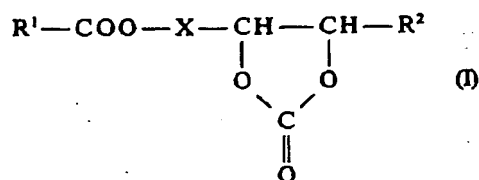
Rohausbeute: 70 g

Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert; F: 91° bis 92°C

Ausbeute: 63 g = 78,5% der Theorie

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester der allgemeinen Formel I,



worin

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigt-kettigen oder cyclischen, aromatischen oder acrylaliphatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Etherrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Sauerstoffatomen,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Methylgruppe

und

X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, acrylaliphatischen oder etherhaltigen,

dadurch gekennzeichnet, daß man  
die cyclocarbonhaltigen Alkohole der allgemeinen Formel II mit den Carbonsäuren der allgemeinen  
Formeln III und IIIa im Molverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere von  
1,5 : 1 bis 1 : 1,5 umsetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65